

DZ

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-041496

(43)Date of publication of application : 09.02.1990

(51)Int.Cl.

D21H 17/28

(21)Application number : 01-156930

(71)Applicant : W R GRACE &amp; CO

(22)Date of filing : 21.06.1989

(72)Inventor : BLIXT TONY

HAKANSSON PHILIP

(30)Priority

Priority number : 88 8802355 Priority date : 22.06.1988 Priority country : SE

## (54) SIZING COMPOSITION, ITS PREPARATION AND ITS USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sizing composition suitable for sizing paper, etc., by adding a dispersant to a specified branched high molecular weight starch, dissolving them in water, keeping the temperature constant, adding a sizing agent to the solution, and then subjecting it to shear forces to reduce the particle size.

CONSTITUTION: The highly branched high molecular weight starch is dissolved in water, which then, if necessary, is heated. Such a dispersant as anionic one is added to the solution. The temperature of the resultant solution is adjusted to above the melting point of the cellulose-reactive sizing agent. The sizing agent is added to the hot solution to form a coarse emulsion. Which is then subjected to shear forces is applied to the coarse emulsion by a dispersing machine, a homogenizer, etc., to reduce the particle size of the emulsion. Then the obtained emulsion is cooled, if necessary, to obtain the objective composition comprising the starch containing  $\geq 85\%$  amylopectin and having 0.045-0.40 cationization degree.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

Best Available Copy

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DZ

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-41496

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月9日

D 21 H 17/28

7921-4L D 21 H 3/28

審査請求 有 請求項の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 サイジング組成物、その製造方法および使用方法

⑯ 特 願 平1-156930

⑰ 出 願 平1(1989)6月21日

優先権主張 ⑱1988年6月22日 ⑲スウェーデン(SE) ⑳8802355-1

㉑ 発 明 者 トニイ・ブリクスト スウェーデン国エス-252 39ヘルシングボルグ・エリク  
ダールベルグスガタ 39

㉒ 発 明 者 フィリップ・ハカンソン スウェーデン国エス-294 00ゼルベスボルグ・ビンター  
ペーゲン 9

㉓ 出 願 人 ダブリュー・アール・アメリカ合衆国ニューヨーク州10036 ニューヨーク・アベ  
グレイス・アンド・カ ニューオブザアメリカズ1114  
ンパニー・コネチカツ  
ト

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明細書

1 [発明の名称]

サイジング組成物、その製造方法および使用方法

2 [特許請求の範囲]

1. 疎水性のセルロース-反応性サイジング剤および澱粉含有カチオン重合体からなる水性乳化液状サイジング組成物において、澱粉が(A)少なくとも85%のアミロペクチン含有量により示されるような分枝鎖状高分子量澱粉および(B)0.045~0.40のカチオン化度すなわち置換度(D.S.)の組み合わせ性質を有することを特徴とする組成物。

2. 特許請求の範囲第1項に記載のサイジング組成物を製造する方法において、必要に応じて熱を加えそして分散剤を加えて、分枝鎖状高分子量澱粉を水中に溶解させ、得られた溶液の温度をセルロース-反応性サイジング剤の融点以上に調節し、次にサイジング剤を溶液に加えて粗い乳化液を生成し、その粗い乳化液に剪断力を加えて乳化液の

粒子寸法を減じ、そして必要に応じてこのようにして得られた乳化液を冷却することを特徴とする方法。

3. 紙またはボール紙の製造中にサイジング剤を脱水前の紙またはボール紙の原料に成いは紙またはボール紙が通るサイズプレスに加えることからなるサイジング処理した紙またはボール紙の製造方法において、サイジング剤として特許請求の範囲第1項に記載のサイジング組成物を使用し、そして該サイジング組成物が好適には、1メートルトンの紙またはボール紙当たり約0.4 kg ~ 約4 kg の全固体量の量で使用することを特徴とする方法。

3 [発明の詳細な説明]

本発明は、紙、ボール紙および同様な製品の製造に関連するサイジング組成物として有用な新規組成物に関するものである。本発明はまた、このサイジング組成物の製造方法並びにその使用、すなわちサイジング処理紙またはボール紙の製造方法における使用、にも関するものである。最後

に、本発明はこの方法により製造されたサイジング処理紙またはボール紙にも関するものである。

より特に、本発明は疎水性のセルロース-反応性サイジング剤および澱粉含有カチオン重合体からなる水性乳化液状のサイジング組成物に関するものである。この型の水性乳化液自体はすでに公知であるが、本発明は以下に記されているようにこれまでに公知のサイジング組成物の多くの欠点を排除または大きく減じた改良されたサイジング組成物に関するものである。特許請求の範囲に記載されている組成物の主な特徴は、特殊な組み合わせの化学的特徴を有する新規なカチオン性澱粉の使用である。

本発明を要すれば、本発明は疎水性のセルロース-反応性サイジング剤および澱粉含有カチオン重合体からなる水性乳化液状サイジング組成物に関するものであり、該組成物の新規な特徴は澱粉が(A)少なくとも85%のアミロペクチン含有量により示されるような分枝鎖状高分子量構造および(B)0.045~0.40の置換度の組み合わせ

例えば上記の如き紙品質では液体忌避性が必要である。液体忌避性(すなわち疎水性またはサイジング)を得ることのできる種々の方法がある。これらの中の一方法は、製紙工程中に疎水性物質の乳化液を加える方法である。多量の疎水性物質を使用できる。最も有効なものは、いわゆる疎水性のセルロース-反応性サイジング剤である。この型のサイジング剤を使用する時には疎水性物質とセルロースのヒドロキシル基との間の反応によりサイジングが得られると信じられている。典型的な疎水性のサイジング剤の例は、アルキルケテン二量体類、無水アルケニル琥珀酸および脂肪イソシアネート類である。

疎水性サイジング剤は水中に不溶性であるため、製紙工程中にそれらは乳化液状で使用される。乳化剤として界面活性剤を使用できるが、一般的に界面活性剤はセルロース繊維に対する低い親和性を示すため有効性の劣った乳化液を与えることとなり、そのことは疎水性サイジング剤の多くが紙原料の脱水時に損失してしまうことを意味する。

せ性質を有することである。

該サイジング組成物は、上記の澱粉を水中に溶解させ、温度をサイジング剤の融点以上に調節し、そしてサイジング剤を溶液に加えて粗い乳化液を生成し、次にそれに剪断力を加えて乳化液の粒子寸法を減じることにより、製造できる。

本発明はまた、上記のサイジング組成物を使用することによるサイジング処理紙またはボール紙の製造方法にも関するものである。また、本発明は該方法により製造されたサイジング処理紙またはボール紙にも関するものである。そのような紙製品は、従来のサイジング剤を使用した製品と比べて、液体吸収性の減少、光学的明色化剤の消費量減少およびサイジング展開の促進を示す。

ある種の紙品質の製造法では、紙本来の液体-吸収性を打ち消すかまたは抑制する必要がある。そのような紙品質の例は、筆記用紙および印刷用紙である。他の例は、ジュースおよび牛乳容器用の厚紙またはボール紙である。別の例は、光台紙(photobase paper)である。

カチオン性重合体類の方が良好な乳化剤であることが見いだされている。この目的用に使用されるカチオン性重合体類の例は米国特許番号3,130,118および米国特許番号4,240,935中に記されており、前者では乳化剤としてのカチオン性澱粉の使用が開示されておりそして後者では乳化剤としてエピクロロヒドリンとアジピン酸およびジエチレントリアミンから製造されたアミノポリアミドとの反応生成物からなる樹脂を使用する利点が強調されている。

疎水性サイジング組成物中では、カチオン性重合体が多くの特徴を希望通り満たすものである。第一に、それは乳化剤を安定化させなければならない。第二に、それは単独または紙に対して別個に加えられている染料剤と組み合わせられた状態で疎水剤またはサイジング剤の保持を促進させなければならない。さらに、乳化剤の選択がサイジング度に影響を与えることもあり、従ってさらに疎水性である紙を製造することもできる。米国特許番号4,382,129は、この性質を有するカ

チオン性重合体を開示している。さらに、ある種のカチオン性重合体がセルロース-反応性サイジング剤を用いると時間経過と共に展開するサイジング速度を促進させることも見いだされている。米国特許番号4,317,756は、そのような効果を有する重合体を開示している。

これらの異なる効果のそれぞれに関しては、あるカチオン性重合体がどのように作用するかを予測することが非常に困難であったりまたは信頼性がなかったりしており、そして一般的にどのようなカチオン性重合体の選択が疎水性のセルロース-反応性サイジング剤およびカチオン性重合体の組み合わせの全体的効果に影響を与えるかが示されていないかまたは証明されていないかしている。疎水性のセルロース-反応性サイジング剤は20年以上前から市販されておりそしてその間に製品は相当改良されているにもかかわらず、当技術では依然としてその改良が求められている。先行技術の疎水性サイジング剤を用いて望ましい液体忌避性を得るためには、比較的大量のセルロ

ース-反応性サイジング剤を使用しなければならない。必要なサイジング度を得るためのサイジング剤の使用量が減少することは、材料経費の大きな節約を意味するであろう。さらに、疎水性のセルロース-反応性サイジング剤は急速なサイジングを生じるものではない。該作用はこれまでに記載されているある種のカチオン性重合体の組み合わせ物の使用により促進させることができるが、残念なことに、これらの強カチオン性重合体は紙の白色度の改良用に使用される光学的明色化剤の効果を相当損失させるという欠点を有しており、その結果、光学的明色化剤の使用量が増大する。紙がサイズプレスまたはオンラインコーティング装置を通過する時に一定の最小サイジング度を得られなければならないため、ある種の高白色度品質の紙に関しては機械速度を制限することになり、そうしないと紙が非常に弱くなりそして容易に破れてしまうであろう。ある種の紙品質用には、現在技術的に得られるものより高いサイジング度に達することが望まれている。これは例えば牛乳お

よびジュースのボール紙並びに光台紙に適用される。

本発明に従うと、予期せぬことに疎水性のセルロース-反応性サイジング剤と組み合わせられたある型のカチオン性澱粉が先行技術の多くの欠点を相当改良するかまたは排除する効果を与えることが見いだされた。驚くべきことに、多くの先行技術のサイジング剤の使用により生じる光学的明色化剤に対する負の影響が本発明に従うサイジング組成物によると、カチオン性重合体が増えられているおよび加えられていない従来の疎水性のセルロース-反応性サイジング剤と比較して、相当減じられることも示された。

従って、本発明の主目的は、紙、ボール紙および同様な製品のサイジング用に使用できる新規な改良された組成物の提供である。

本発明の他の目的は、これまでに公知の組成物と同様なサイジング度を得るために必要なサイジング剤量の減少という点で先行技術の組成物より効果のある新規なサイジング組成物の提供である。

本発明のさらに他の目的は、サイジング活性が先行技術の組成物のものより意欲である新規なサイジング組成物の提供である。

本発明の別の目的は、現在可能なサイジング度より高いサイジング度を得るために使用できる新規なサイジング組成物の提供である。

本発明のさらに別の目的は、光学的明色化剤の消費量に対する負の影響が先行技術のサイジング組成物と比較して減じられている新規なサイジング組成物の提供である。

本発明の別の目的は、顕著な安定性を有する分散液を与える新規なサイジング組成物の提供である。

本発明のさらに別の目的は、紙の良好な印刷および複写性質、すなわち光複写におけるトナーインキの改良された接着性、を傷めるために使用できる新規なサイジング組成物の提供である。

本発明の別の目的は、以上で開示されている如きサイジング組成物を製造するための新方法の提供である。

本発明のさらに別の目的は、本発明に従う新規なサイジング組成物を使用するサイジング処理紙またはボール紙の改良された製造方法の提供である。

本発明のさらに別の目的は、ここに開示されている新規なサイジング組成物の使用により改良された性質を有するサイジング処理紙またはサイジング処理ボール紙の提供である。

本発明により、これらの目的および他の目的は、水性のセルロース-反応性サイジング剤および澱粉含有カチオン重合体からなる水性乳化液状サイジング組成物の従唱により達成され、ここで該組成物の新規な特徴は澱粉が(A)少なくとも85%のアミロペクチン含有量により示されるような分枝鎖状高分子量構造および(B)0.045~0.40のカチオン化度すなわち置換度(D.S.)の組み合わせ性質を有することである。

従って、予期せぬことに紙に上記の顕著な性質を付与させるカチオン性澱粉の型は本質的にはいわゆるアミロペクチン型でありそして一定の臨界

(重合度 $\times 162$ )を有している。それとは対照的に、約99~100%のアミロペクチン含有量を有するワックス状のトウモロコシ澱粉は、約320,000,000の数平均分子量を有する。

高いアミロース型度を有する澱粉すなわち直鎖低分子量澱粉は、カチオン化度に関係なく、本発明で使用される澱粉の利点を生じない。本質的にアミロペクチン型の澱粉からなっているが低いカチオン化度を有する澱粉も同様な効果を与えない。澱粉中に存在しているアミロペクチンおよびアミロースの量はその原料により決められる。従って、例えばポテト澱粉は天然には約79%のアミロペクチンを含有しており、一方トウモロコシ澱粉は天然には約72%のアミロペクチンを含有しておりそして小麦澱粉は天然には約72%のアミロペクチンを含有している。アミロペクチンの含有量を澱粉の分別により増加させることができる。好適には、例えば99~100%程度の高いアミロペクチンを有するワックス状トウモロコシ澱粉の如き高いアミロペクチンの含有量を元来有して

カチオン化度を有する澱粉である。当技術の専門家によく知られているように、多くの澱粉は2種のグルコース重合体類、アミロースおよびアミロペクチンを含有している。アミロースは、例えばトウモロコシ澱粉に関しては約800のそしてポテトおよびタピオカ澱粉に関しては約3000の平均重合度を有する直鎖低分子量グルコース重合体である。それとは対照的に、アミロペクチンはアミロースの重合度の約500~3000倍の平均重合度を有する分枝鎖状高分子量澱粉留分である。

それらの分枝鎖構造および高い重合度の結果として、いわゆるアミロペクチン型の澱粉すなわち少なくとも85重量%のアミロペクチン含有量(アミロース含有量+アミロペクチン含有量=100%)を有するものは約200,000,000~400,000,000の数平均分子量を有する本質的に高分子量のものである。例えば、約72%のアミロペクチン含有量を有するトウモロコシおよび小麦澱粉は、約500,000の数平均分子量

いる澱粉を使用できる。本発明の範囲内のアミロース対アミロペクチンの比を得るために、異なる原料の澱粉類を混合することもできる。

澱粉中に存在しているアミロペクチンの上限に関して言えば、この上限は100%に達することもできるが実際にはそのような高いアミロペクチン含有量に到達することは難しい。しかしながら、上記の如く約99%のアミロペクチンを含有しているいわゆるワックス状トウモロコシ澱粉が本発明には特に適していることが見いだされている。一般的に澱粉中のアミロペクチン含有量はできるだけ高くすべきであり、少なくとも85%、より好適には約90~100%、そして最も好適には約95~100%、例えばワックス状トウモロコシ澱粉中で見られるような約99%であるべきである。

澱粉のカチオン化度は、澱粉の一般的特定方法である置換度(D.S.値)により特定できる。

ここで使用されているカチオン化された澱粉は式:

R (カチオン性官能基)。

[式中、

R は澱粉の単糖類単位であり、そして

n は D.S. 値を表わす]

により図式的に表わすことができる。1 個の糖単位は3個の水酸基を有するため、カチオン性澱粉に対する理論的最低 D.S. 値は3である。従って、理論的には D.S. 値はカチオン性澱粉に対しては0～3の間のいずれの値であってもよい。しかしながら、上記の如く本発明によるとセルロース-反応性サイジング剤と組み合わされて予期せぬほど顕著な結果を与える澱粉は約0.045～0.40の範囲の D.S. 値を有する澱粉である。一般的に、好適な置換度は約0.05～0.20の、より好適には約0.05～0.10、たとえば約0.06～0.20の、そしてさらに好適には約0.06～0.10の範囲内、典型的には0.07である。

ここで使用されるセルロース-反応性サイジング剤とカチオン性澱粉との間の比または割合はもちろん各場合とも特定の状況で要求されるまたは

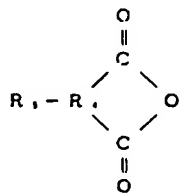
[式中、

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は同一もしくは異なっており、

そしてそれぞれが炭素数が7～30の炭化水素基を表わす]

の酸無水物類、

b) 式:



[式中、

R<sub>1</sub> は2または3個の炭素原子を含有しており、そして R<sub>2</sub> は炭素数が7～30の炭化水素基である]

の無水環式ジカルボン酸類、

c) 式:



[式中、

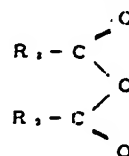
R<sub>1</sub> は炭素数が6～30の炭化水素基、好適

希望される性質を考慮にいれながら専門家により決定される。しかしながら、ほとんどのサイジング剤に関する好適なセルロース-反応性サイジング剤: カチオン性澱粉の比は約1:0.02～1:1の範囲内であり、約1:0.05～1:0.5の範囲が特に好適である。例えば無水アルキル琥珀酸の如き無水環式ジカルボン酸類では、約1:0.01～1:5の比を使用できる。

水性のセルロース-反応性サイジング剤は例えば米国特許番号3,130,118中に開示されているような先行技術に従う型のこれまでに公知のサイジング剤の中から選抜されそして該特許全部をここでは参照として記しておきそしてそれに全部落着いている。

本発明に従い新規な澱粉と組み合わされて使用するために特に有利なサイジング剤は、

a) 式:



には炭素数が6～22のアルキル、である]

のケテン二量体類、および

d) 式:



[式中、

R<sub>1</sub> は炭素数が7～30の炭化水素基である]

のイソシアネート類

からなる群から選択される。

a) 部分に含まれる酸無水物類の好適な例は無水ステアрилであり、一方 b) 部分からの適当な無水環式ジカルボン酸類の特定例は無水イソオクタデケニル琥珀酸である。c) 部分のケテン二量体類に関してはシクロアルキルおよびアリール基が該炭化水素基として有用であり、例えばアルキル基の如き飽和基が最も好適であることが示されている。

上記の a) - d) の4群のセルロース-反応性試薬類の中では、b) 部分の無水環式ジカルボン酸類および c) 部分のケテン二量体類が最も好ましく、ケテン二量体類が特に好ましい。

好適には、炭化水素基  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は飽和の直鎖状の基であるが、それらは不飽和の環式または芳香族置換基を含有することもできる。 $R_1$  は好適には飽和の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である。さらに、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は好適には14-22個の炭素原子を有していなければならない。そして  $R_5$  は好適には14-30個の炭素原子を有していなければならない。特別な効果を希望する場合には、上記の式のそれぞれにおいて炭化水素基  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_6$  が例えば塩素の如きハロゲンで置換されていてもよい。

本発明に従うサイジング組成物は、任意に、この型のサイジング組成物中で有用であることが知られている他の一般的成分類を含有することができる。一般的添加物の例には、分散剤および別の緩染剤が含まれる。さらに、サイジング速度を高めるかまたはサイジング組成を改良させるためのいずれの公知の合成樹脂でも希望により加えることもできる。

た溶液の温度をセルロース-反応性サイジング剤の融点以上に調節し、次にサイジング剤を溶液に加えて粗い乳化液を生成し、その粗い乳化液に剪断力を加えて乳化液の粒子寸法を減じ、そして必要に応じてこのようにして得られた乳化液を冷却することにより特徴づけられている。

カチオン性澱粉の水中への溶解に関しては、高い澱粉濃度は高い粘度を与えるため澱粉濃度の上限は実際には澱粉溶液の取り扱い性により決められるということを付け加えておかなければならない。

得られた粗い乳化液に対して、公知の方法により分散機、ホモゼナイザーなどを用いて、剪断力をかけることができる。この操作は、例えば飽和アルキル鎖を有するケテン二量体類の如き固体のセルロース-反応性サイジング剤を乳化させる時には、周囲温度より高い温度において行われ、その後、乳化液を室温に冷却する。当技術で一般的なように、任意にpHを調節することもでき、および/または抗生物質もしくは合成樹脂を加える

好適な態様では、本発明の乳化液は好ましくはアニオン性分散剤を含有している。適当なアニオン性分散剤は米国特許番号3,223,544中に記載されており、該特許は多くの一般的に有利な分散剤の使用を開示しており、そして該特許の開示事項はここでは参照として記しておく。好適なアニオン性分散剤には、リグノスルホネート類、ポリナフタレンスルホネート類およびスチレンスルホネート-含有重合体類が含まれる。

アニオン性分散剤の使用量は、サイジング剤の純度、特定の澱粉の型およびカチオン化度、並びに使用される特定の分散剤の関数である。例えば不純なアルキルケテン二量体の如きある種のサイジング剤を用いる場合にはアニオン性分散剤は必要でないかもしれない。一般的に、アニオン性分散剤は0.15重量%までの量で使用される。

本発明の他の特徴として新規なサイジング組成物の製造方法も提供され、該方法は必要に応じて熱を加えそしてその中に分散剤を加えながら高剪断力状の高分子澱粉を水中に溶解させ、得られ

こともでき、このような操作は工程のいずれの段階で行ってもよい。

本発明のさらに別の特徴によると、紙またはボール紙の製造中にサイジング剤を脱水前の紙またはボール紙の原料に或いは紙またはボール紙が通るサイズプレスに加えることからなるサイジング処理紙またはボール紙の製造方法が提供される。本発明の方法は、ここに記載されているサイジング組成物を使用することにより特徴づけられており、そして該方法は例えばスナルベンジスルホン酸類の如き光学的明色化剤が加えられている紙原料と共に使用するのに特に有利である。

好適には本発明に従う新規なサイジング剤は紙原料を脱水する前に該原料に加えられる。サイジング組成物の正確な添加時期は厳密なものではないが、本発明の有利な態様によるとサイジング組成物は紙原料の脱水の5分前以内に加えられる。

サイジング組成物の必要量は使用されるパルプの型および希望する最終的な疎水性度依存しており、一般的には全固体含有量として計算された



量は1メートルトンの紙またはボール紙当たり約0.4kg～約4kgである。

上記の本発明の利点または以下の実施例中に記されている利点の他に、全く予期せぬことに本発明の範囲内の置換度を有する澱粉の中では大割合のすなわちできるだけ高割合のアミロペクチンを有するものの方がより安定な分散液を与えることも見いだされた。

下記の限定用ではない実施例により本発明をさらに説明するが、ここで百分率や量は断らない限り重量によるものである。

#### 実施例1

125部のカチオン性澱粉を2500部の水に添加しその後生成した混合物を透明な高粘度澱粉溶液を得るのに充分な時間にわたり加熱することにより、アルキルケテン二量体を基にしたサイジング乳化液を製造した。この混合物に、20部のアニオン性分散剤（スルホン酸ステレン含有重合体）および500部のアルキルケテン二量体を加えた。該二量体はステアリン酸（60%）、パル

ミチン酸（35%）およびミリスチン酸（5%）の混合物から製造されており、すなわちR<sub>1</sub>は下記の分布の炭素数が12～16の炭素原子を含有している直鎖飽和炭化水素基であった：16炭素原子（60%）、14炭素原子（35%）、12炭素原子（5%）。混合物を次に全てのアルキルケテン二量体が融解するまで攪拌した。得られた粗い乳化液を次に高圧ホモジナイザー中に200バールの圧力下で通し、室温に冷却し、そして10%の最終的ケテン二量体濃度になるまで希釈した。このようにして製造されたサイジング乳化液は、低粘度を有する乳状液体であった。

上記のサイジング剤の製造において、乳化剤/定着剤として4種の澱粉を評価した。分散液を希釈パルプ懸濁液（100%の漂白された樺の硫酸塩パルプ）に加え、それを次に65g/m<sup>2</sup>のグラム量を有する紙シートを製造するための研究用シート先駆体として使用することにより、得られた分散液のサイジング効果を試験した。紙シートを3バール下で5分間圧縮しそして90℃で10

分間乾燥した後に、このようにして得られたサイジング度をいわゆるインキ浸透試験器中での測定により評価した。そこでは紙の裏面をインキと接触させた後の紙シートの表側の時間-依存性反射率の減少により疎水性度を同定した。従って、弱くサイジングされた紙はそれの反射率値を非常に急速に失うが、良くサイジングされた紙の表側は長時間にわたりその反射率を保有していた。評価の結果を下表に示す。

| 澱粉の型                              | 澱粉中のアミロペクチンの% | 置換度   | 添加量<br>kgのAKD*/1トンの紙 | 5 反射率(10分間の接触時間) | 安定性                     |
|-----------------------------------|---------------|-------|----------------------|------------------|-------------------------|
| A. EMPRESOL D9<br>(エムスランド<br>ヘミイ) | <80%          | 0.085 | 0.30<br>0.40<br>0.45 | 20<br>20<br>20   | 不安定<br>(数週間以内<br>で分離)   |
| B. BEBO 260<br>(アマゾン)             | 99%           | 0.023 | 0.30<br>0.40<br>0.45 | 20<br>84<br>92   | 少なくとも<br>3月間安定<br>(23℃) |
| C. F 2610<br>(エムスランド<br>ヘミイ)      | 99%           | 0.072 | 0.30<br>0.40<br>0.45 | 78<br>89<br>94   | 少なくとも<br>3月間安定<br>(23℃) |
| D. 市販の天然<br>サイジング剤 <sup>2</sup>   |               |       | 0.30<br>0.40<br>0.45 | 20<br>83<br>89   | 少なくとも<br>3月間安定          |

\* AKD はアルキルケテン二量体を意味する。

<sup>2</sup> カチオン性澱粉で安定化されている10%のAKDワックスを含有しているAquapel™ 225(ハニーキユルス)

**実施例2**

薄紙製作機上で、実施例1Dに従う市販のサイジング剤を使用した。COBB<sub>90</sub>として表わされる生成した紙の疎水性度は22-26 g/m<sup>2</sup>の範囲内で変化した。市販のサイジング剤を次に実施例1Cに従うサイジング剤と交換し、それは以前に使用した生成物と同じ濃度で投与された。交換の結果、COBB<sub>90</sub>が徐々に減じられ、それは1時間後に約15 g/m<sup>2</sup>で安定化した。

**比較実施例1**

薄紙製作機上で、実施例1Dに従う市販のAKDを基にした天然サイジング剤を1トンの製紙当たり850 gのアルキルケテン二量体の濃度で投与した。COBB<sub>90</sub>として表わされるサイジング度は約25 g/m<sup>2</sup>であると測定された。次に投与量を1トンの製紙当たり750 gのアルキルケテン二量体に減少させた。紙の疎水性度は徐々に減じられ、そして最終的には品質の観点から許容できない水準(COBB<sub>90</sub> > 30 g/m<sup>2</sup>)に達した。

**実施例4**

薄紙製作機上で、実施例1Dに従う市販のAKDを基にしたサイジング剤を1トンの製紙当たり850 gのアルキルケテン二量体に相当する濃度で投与した。紙のトナー接着性、すなわち紙がトナーインキに接着する能力、を測定しそして記録した。

この市販のサイジング剤を次に実施例1Cに従うサイジング乳化液と交換し、それは1トンの製紙当たり640 gのアルキルケテン二量体に相当する濃度で投与された。トナー接着性を再び測定しそして記録すると、それは市販のサイジング剤を用いて得られた接着性より優れていることが見いだされた。

従って、この実施例は紙の良好な印刷および複写性質、すなわち光複写における改良されたトナーの接着性、を得るために本発明に従う新規なサイジング乳化液を利用できることを示している。

**実施例5**

薄紙製作機上で、実施例1Dに従う市販のAK

**実施例3**

薄紙製作機上で、実施例1Cに従うサイジング剤を1トンの製紙当たり850 gのアルキルケテン二量体の濃度で投与した。COBB<sub>90</sub>として表わされるサイジング度は20-25 g/m<sup>2</sup>の範囲内で変化した。サイジング剤の投与量を1トンの製紙当たり640 gのアルキルケテン二量体に減少させても、サイジング度は減少しなかった。測定されたCOBB<sub>90</sub>値は20-25 g/m<sup>2</sup>の範囲内で変化した。

**比較実施例2**

薄紙製作機上で、実施例1Aに従うサイジング剤を1トンの製紙当たり850 gのアルキルケテン二量体の濃度で投与した。COBB<sub>90</sub>として表わされるサイジング度は約25 g/m<sup>2</sup>であると測定された。トナー接着性、すなわち紙がゼロックス<sup>TM</sup>光複写機で使用されているトナーインキに接着する能力、は実施例1Cに従うサイジング剤を用いてサイジングされた紙に対して得られた接着性より劣ることが見いだされた。

Dを基にしたサイジング剤を1トンの製紙当たり850 gのアルキルケテン二量体に相当する濃度で投与した。指定された白色度を得るために必要な光学的明色化剤(アニオン性の半定着剤)の消費量を連続的に測定した。この市販のサイジング剤を次に実施例1Cに従うサイジング乳化液と交換し、そして該サイジング剤は1トンの製紙当たり640 gのアルキルケテン二量体に相当する濃度で投与された。光学的明色化剤の消費量は20%ほど減少し、紙の白色度には検出可能な損失がなかったことが見いだされた。COBB<sub>90</sub>として表わされるサイジング度は依然として安定しており、そして20-25 g/m<sup>2</sup>の範囲内で変化した。

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

1. 疎水性のセルロース-反応性サイジング剤および澱粉含有カチオン重合体からなる水性乳化液状サイジング組成物において、澱粉が(A)少なくとも85%のアミロペクチン含有量により示され

るような分枝鎖状高分子量構造および(B)0.045~0.40のカチオン化度すなわち置換度(D.S.)の組み合わせ性質を有することを特徴とする組成物。

2. アミロペクチンの割合が90~100%、より好適には95~100%、であることを特徴とする、上記1のサイジング組成物。

3. アミロペクチンの割合が98.0~100.0%の範囲内であることを特徴とする、上記2のサイジング組成物。

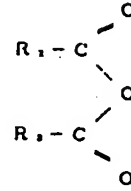
4. 澱粉がワックス状トウモロコシ澱粉であることを特徴とする、上記3のサイジング組成物。

5. 置換度が0.05~0.20、好適には0.05~0.10、例えば0.06~0.20および0.06~0.10、の範囲内であることを特徴とする、上記のいずれかの項目のサイジング組成物。

6. セルロース-反応性サイジング剤：カチオン性澱粉の比が1:0.02~1:2の範囲内、好適には1:0.05~1:0.5の範囲内、であることを特徴とする、上記のいずれかの項目のサイ

ジング組成物。

7. 疎水性のセルロース-反応性サイジング剤がa)式：



〔式中、

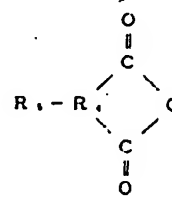
R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は同一もしくは異なっており、

そしてそれぞれが炭素数が7-30の炭化水

素基を表わす]

の酸無水物類。

b)式：



〔式中、

〔式中、

R<sub>1</sub>は炭素数が6-30の炭化水素基、好適

には炭素数が6-22のアルキル、である。]

のケテン二量体であることを特徴とする、上記のいずれかの項目のサイジング組成物。

9. さらに分散剤および/または別の合成樹脂も含有していることを特徴とする、上記のいずれかの項目のサイジング組成物。

10. 上記1~9のいずれかのサイジング組成物を製造する方法において、必要に応じて熱を加えそして分散剤を加えて、分岐鎖状高分子量澱粉を水中に溶解させ、得られた溶液の温度をセルロース-反応性サイジング剤の融点以上に調節し、次にサイジング剤を溶液に加えて粗い乳化液を生成し、その粗い乳化液に剪断力を加えて乳化液の粒子寸法を減じ、そして必要に応じてこのようにして得られた乳化液を冷却することを特徴とする方法。

11. 紙またはボール紙の製造中にサイジング剤を脱水前の紙またはボール紙の原料に或いは紙ま

R<sub>1</sub>は2または3個の炭素原子を含有しており、そしてR<sub>2</sub>は炭素数が7-30の炭化水素基である]

の無水環式ジカルボン酸類、

c)式：



〔式中、

R<sub>1</sub>は炭素数が6-30の炭化水素基、好適

には炭素数が6-22のアルキル、である。]

のケテン二量体類、及び

d)式：



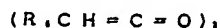
〔式中、

R<sub>1</sub>は炭素数が7-30の炭化水素基である]

のイソシアネート類

からなる群から選択されることを特徴とする、上記のいずれかの項目のサイジング組成物。

8. 疎水性のセルロース-反応性サイジング剤が式：



たはボール紙が通るサイズプレスに加えることからなるサイジング処理した紙またはボール紙の製造方法において、サイジング剤として上記1〜9のいずれかのサイジング組成物を使用し、そして該サイジング組成物を好適には1メートルトンの紙またはボール紙当たり約0.4 kg〜約4 kgの全固体量の量で使用することを特徴とする方法。

12. サイジング組成物を原料の脱水の5分前以内に原料に加えることにより特徴づけられている、上記11の方法。

13. 上記11〜12のいずれかの方法により製造される、サイジング処理紙またはボール紙。

特許出願人 ダブリュー・アール・グレイス・ア  
ンド・カンパニー・コネチカット

代理人 弁理士 小田島 平 吉



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**